






FINE POLYTETRAFLUOROETHYLENE POWDER AND PRODUCTION AND USES THEREOF**Publication number:** WO9717382**Publication date:** 1997-05-15**Inventor:** KITAHARA TAKAHIRO (JP); HOSOKAWA KAZUTAKA (JP); SHIMIZU TETSUO (JP)**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); KITAHARA TAKAHIRO (JP); HOSOKAWA KAZUTAKA (JP); SHIMIZU TETSUO (JP)**Classification:**



- International: C08F14/26; C08J3/16; C08L101/00; C09K3/22; C09K21/14; C08L27/18; C08F14/00; C08J3/12; C08L101/00; C09K3/22; C09K21/00; C08L27/00; (IPC1-7): C08F14/26; C08F6/14; C08L101/00; C09K3/22; C09K21/14; C08L27/18; C08L101/00

- European: C08F14/26; C08J3/16; C08L101/00; C09K3/22; C09K21/14

Application number: WO1996JP03299 19961108**Priority number(s):** JP19950317312 19951109; JP19960237282 19960819**Also published as:**

 EP0861856 (A1)
 US6503988 (B1)
 EP0861856 (A4)
 EP0861856 (B1)
 CN1137910C (C)

Cited documents:

 JP5287151
 JP61016907

Report a data error here**Abstract of WO9717382**

A fine polytetrafluoroethylene powder excellent in fluidity in a powdery state, which is composed of fine particles (primary particles) having a mean particle diameter of 0.05 to 1 μm and has an apparent density of 0.52 to 0.70 g/ml, a standard specific gravity (SSG) of 2.14 to 2.23 and a secondary mean particle diameter of 100 to 1000 μm ; an antidripping agent produced from this powder; a flame-retardant resin composition containing the powder; and an antidusting composition containing the powder.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(51) 国際特許分類6 C08F 14/26, 6/14, C08L 101/00, C09K 3/22, 21/14 // (C08L 101/00, 27:18)	A1	(11) 国際公開番号 WO97/17382 (43) 国際公開日 1997年5月15日(15.05.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03299 (22) 国際出願日 1996年11月8日(08.11.96) (30) 優先権データ 特願平7/317312 1995年11月9日(09.11.95) JP 特願平8/237282 1996年8月19日(19.08.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/J) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 北原隆宏(KITAHARA, Takahiro)(JP/J) 細川和孝(HOSOKAWA, Kazutaka)(JP/J) 清水哲男(SHIMIZU, Tetsuo)(JP/J) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 田村 巖(TAMURA, Iwao) 〒560 大阪府豊中市寺内1丁目4番5-103号 田村特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: FINE POLYTETRAFLUOROETHYLENE POWDER AND PRODUCTION AND USES THEREOF (54) 発明の名称 ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー、その製造方法及びその用途 (57) Abstract A fine polytetrafluoroethylene powder excellent in fluidity in a powdery state, which is composed of fine particles (primary particles) having a mean particle diameter of 0.05 to 1 μm and has an apparent density of 0.52 to 0.70 g/ml, a standard specific gravity (SSG) of 2.14 to 2.23 and a secondary mean particle diameter of 100 to 1000 μm ; an antidripping agent produced from this powder; a flame-retardant resin composition containing the powder; and an antidusting composition containing the powder.		

(57) 要約

平均粒径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の微粒子（一次粒子）からなる見掛け密度が $0.52 \sim 0.70 \text{g/ml}$ 、標準比重（SSG）が $2.14 \sim 2.23$ 、二次平均粒径が $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粉末流動性に優れたポリテトラフルオロエチレンファインパウダー、これを用いたドリップ防止剤、更にこれを含有する難燃性樹脂組成物、並びに該ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを含有する発塵埃性抑制組成物。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CN	中国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

- 1 -

明 細 書

ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー、その製造方法及びその用途

(技術分野)

本発明は粉末流動性に優れたポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEとすることがある）ファインパウダーに関するものである。このPTFEファインパウダーは、ペースト押し出し成形等の成形用材料として、あるいは、各種樹脂の性質を改質するための樹脂添加剤として、好適に使用されるものである。

(背景技術)

従来から、PTFEファインパウダーは、凝集しやすい性質を有しているため、充填容器から取り出し、成形加工等に供する際の作業性が悪いという問題を有していた。たとえば、ペースト押し出し法でロッドやチューブ状の予備成形品を押し出す際にPTFEファインパウダーと押出助剤とを混合する必要があるが、この時の作業性が悪いという問題がある。また、プラスチックへ添加して摺動性やドリップ防止性を付与する際に予めPTFEファインパウダーと原料樹脂とを予備混合する必要があるが、この時ヘンシェルミキサーや押し出し機フィーダー内で粉末が固まってブロッキングをおこし、作業性、生産性を著しく阻害するという問題がある。さらに、原料樹脂に対するPTFEファインパウダーの分散性が悪いため、コンパウンドの条件によっては成形品表面にPTFEが分離したシルバーラインが発生するという問題がある。シルバーラインとは成形品表面に樹脂の流動方向に沿って生成する銀条痕である。

以下、PTFEファインパウダーがドリップ防止剤として使用される場合を例に挙げて、さらに詳しく説明する。

近年プラスチックの難燃規制は各国の規格の統一化を図る方向にあり、また日本でも製品安全化の動きもあり、規制は強まる方向にある。電子、電気機器の安全規格として、国内規格ではないがアメリカのUL (Underwriters' Laboratories) 規格はその内容において群を抜いており、その影響度は大きい。こういった

背景のもとに、難燃樹脂の需要は今後も増加するものと予測される。

電気機器、OA機器では熱可塑性樹脂の多くが易燃性であるため、通常難燃剤を添加し樹脂成型品の難燃性を向上させている。近年、成型品の小型化、薄肉化が求められ、難燃樹脂に求められるUL 94規格もより厳しくなっている。最近のノートパソコンでは小型、軽量化のため筐体を300gにするため肉厚を1mmに抑える例がある。従来の難燃樹脂では燃焼しにくくする効果はあるが、このように薄い成型品になると、いったん燃焼しはじめると熱可塑性樹脂が液状になって、燃えながらドリップ（滴下）して延焼しやすい。これに対してPTFEファインパウダーが容易にフィブリル化する性質を利用して、熱可塑性樹脂に添加混練りし、燃焼時のドリップを防止することが知られている。

難燃剤に関しては、従来よりハイインパクトポリスチレン（HIPS）、ABS、ポリカーボネート（PC）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等で臭素系難燃剤DBDE（デカブロモジフェニルエーテル）が多く使用されてきた。しかしDBDEの燃焼時に発生すると懸念されるダイオキシン問題でその代替が急速に進行している。代替品としては、現在のところ臭素化エポキシオリゴマーが難燃効果と、耐候性の観点から最も有力である。しかしDBDEに対しその臭素含有量が約2/3であるため、添加量を増やす必要があることと、価格がDBDEの約1.5倍であるため難燃樹脂のコストアップにつながり、難燃剤の削減が大きな課題になっている。この点、PTFEファインパウダーを添加してドリップ防止機能を付与すると難燃剤を削減できることが知られているが、前記のようにPTFEファインパウダーは一般に凝集しやすく、予備混合時のヘンシェルミキサーや押し出し機フィーダ内で原料樹脂と混合した粉末が固まってブロッキングを起こし、取扱い性（ハンドリング性）、生産性を著しく落とすことが多い。また分散性が悪いためコンパウンドの条件によっては、成型品表面にPTFEが分離したシルバーラインが発生するという問題がある。

また、従来からフィブリル化性ポリテトラフルオロエチレンを発塵埃性粉体に混合させ、発塵埃性を抑制させることは公知である（特公昭52-32877、特公平5-24872、特開昭64-81883、特開昭64-81882等）。

工業的製造にあたっては、経済性、生産性、作業性を考慮する必要があり、ポリテトラフルオロエチレンを所望の濃度に均一に分散させるためには、自動定量供給装置を使用し単独でポリテトラフルオロエチレンを供給させることが望ましい。

しかしながら、従来のポリテトラフルオロエチレンでは粉末の流動性が悪いいため、自動定量供給機内で粉末が詰まり作業性を著しく阻害していた。

本発明の目的は、成形用材料や樹脂添加剤などとして使用される粉末流動性に優れたPTFEファインパウダーを提供することにある。

また、本発明の目的は、ドリップ防止性を維持したまま、取扱い性と分散性に優れたドリップ防止剤、並びにこれを含有する難燃性樹脂組成物を提供することにある。

更に、本発明の目的は、取扱い性と作業性に優れた発塵埃性抑制組成物を提供することにある。

(発明の開示)

本発明は平均粒径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の微粒子（一次粒子）からなる見掛け密度が $0.52 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ 、標準比重（SSG）が $2.14 \sim 2.23$ 、二次平均粒径が $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粉末流動性に優れたポリテトラフルオロエチレンファインパウダー、これを用いたドリップ防止剤、更にこれを含有する難燃性樹脂組成物、並びに該ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを含有する発塵埃性抑制組成物に係る。

本発明のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは上記のように特定の一次粒子及び二次粒子の平均粒径、見掛け密度及び標準比重を有することを特徴とする。

本発明のPTFEファインパウダーは、公知の乳化重合法（例えば、特公昭37-4643号公報、特公昭46-14466号公報、特公昭56-26242号公報、USP 2965595号参照）によってポリマーラテックスを得、その後凝析する際に、ラテックス中に界面活性剤を添加して凝析する方法によって製造することができる。

反応終了後のラテックスを凝析する際に界面活性剤を添加すると、何故、PTFEファインパウダーの見掛け密度が上がるのか詳細は不明であるが、乾燥工程で水分が蒸発する時に二次粒子中の一次粒子が高密度に充填されるものと考えられる。その結果、見掛け密度が高い、粒子が良く締まったパウダーが得られ、粉末流動性が良くなる。

PTFEファインパウダーのフィブリル形成性は、溶融成形できないような高分子量（380℃での溶融粘度が10⁸ポイズ以上）のPTFEに通見られる性質であり、すなわち標準比重（ASTM D-1457）で表現すると、2.23以下、好ましくは2.14～2.23のPTFEである（該標準比重が小さいほど高分子量を意味する）。2.23より大きいと、すなわち低分子量になるとフィブリル化しにくくなる。標準比重が2.14より小さい高分子量のPTFEは、高分子量PTFEに本質的なフィブリル形成性が失われるものではないが、製造上困難であり实际的でない。

本発明のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは、変性されたPTFEの微粒子からなるファインパウダーでもフィブリル形成性は損なわれず、本発明に含まれる（特公昭56-26242号、特公平4-3765号、特開昭64-1711号公報参照）。

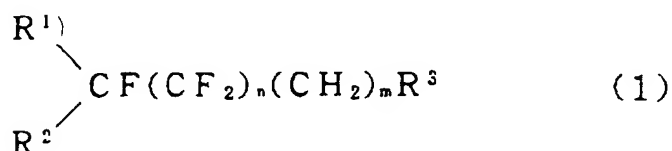
ここで「変性」とは、テトラフルオロエチレンを重合する際に他のフッ素系モノマーを微量共重合することを意味する。変性量は、生成するポリマー微粒子全体の中の共重合モノマーの含量が0.001～2重量%程度であり、好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.3重量%である。

変性のために用いられる共重合用フッ素系モノマーとしてはクロロトリフルオロエチレン（CTFE）、ヘキサフルオロプロペン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PFAVE）などのうち少なくとも一種が一般的に使用される。

本発明で利用できる界面活性剤としては例えばフッ素系アニオン界面活性剤、フッ素系ノニオン界面活性剤、フッ素系カチオン界面活性剤、フッ素系ベタイン界面活性剤等のフッ素系界面活性剤、炭化水素系ノニオン界面活性剤、炭化水素

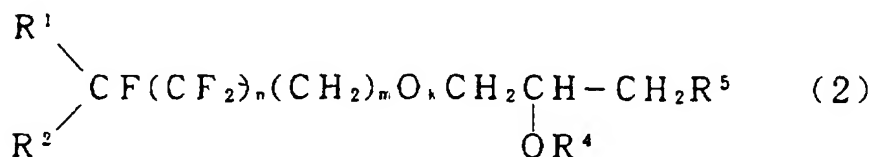
系アニオン界面活性剤等の炭化水素系界面活性剤等を挙げることができる。

フッ素系アニオン界面活性剤としては例えば一般式(1)で表される化合物を挙げることができ、具体的には $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COONa}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{COONH}_4$ 等を例示できる。



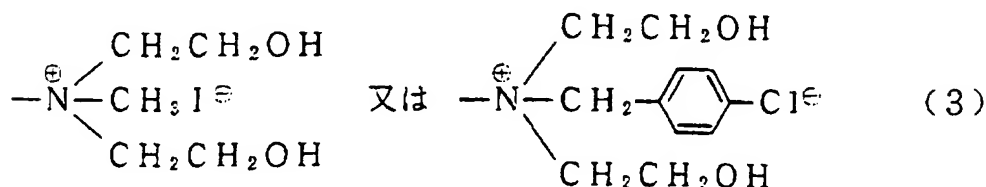
[式中 R^1 はF又は CF_3 、 R^2 はH、F又は CF_3 、 n は4～20の整数、 m は0又は1～6の整数、 R^3 は COOM 又は SO_3M (ここで M はH、 NH_4 、Na、K又はLi)をそれぞれ示す。]

フッ素系ノニオン界面活性剤としては、例えば一般式(2)で表される化合物を挙げることができる。

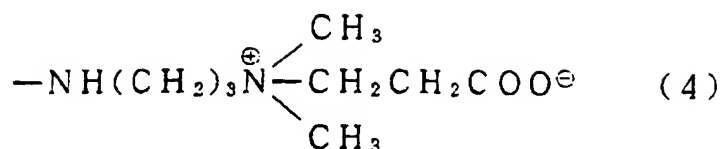


[式中 R^1 、 R^2 、 n 及び m は前記に同じ。 k は0又は1、 R^4 はH、 CH_3 又は OCH_3 、 R^5 は $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OR}^6$ (ここで p は0又は1～50の整数、 R^6 はH、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～26の芳香族基)をそれぞれ示す。]

フッ素系カチオン界面活性剤としては、上記一般式(2)において R^5 が式(3)の基を示す化合物を例示できる。



フッ素系ベタイン界面活性剤としては、上記一般式(2)において R^5 が式(4)の基を示す化合物を例示できる。



炭化水素系ノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタンアルキレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等を挙げることができる。

また炭化水素系アニオン界面活性剤としては、例えばアルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルホスホン酸塩、アルキルリン酸塩等を挙げることができる。

斯かる界面活性剤の中でも、少量添加で効果に寄与できるフッ素系界面活性剤が好ましく、フッ素系アニオン界面活性剤がより好ましい。本発明においては、上記界面活性剤の添加量としては、ラテックス中のポリマーに対して0.01～10.0重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

PTFEファインパウダーの凝析方法は、例えば攪拌機及び邪魔板を備えた槽に重合で得られたラテックスを仕込み、次に界面活性剤をラテックス中のポリマー重量に対して0.01～10.0重量%、好ましくは、0.1～5重量%添加する。その後、ラテックスを水で5～50重量%、好ましくは10～20重量%のポリマー濃度になるように希釈し、場合によってはpHを中性、又はアルカリ性に調整した後、ラテックスの温度を0～80℃、比重を1.03～1.20に調整する。その後、反応中の攪拌よりも激しく攪拌を行う。攪拌回転数は、容器の大きさと攪拌翼の形状、邪魔板の構造等で適切な回転数を選択する必要がある。この時、メタノール、アセトンなどの水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウムなどの無機塩や塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸などを凝析剤として添加しながら攪拌を行っても良い。攪拌によりラテックス粒子は不安定化して凝集すると同時に水相から分離する。その後、必要に応じて洗浄して乳化剤、界面活性剤、凝析剤を除去し乾燥させる。

乾燥は、凝析で得られた湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ち、真空、高周波、熱風などの手段を用いて行う。乾燥温度は10～250℃、好ましくは100～180℃である。粉末の粒径の制御は凝析時のラテックスの固形分濃度や温度、攪拌の強弱によって可能である。なお、粉末は0.05～1 μm の微粒子の凝集体であって、その平均粒径は二次的なものであり、好適な平均粒径は100 μm ～1000 μm であり、さらに好ましくは300 μm ～700 μm である。

本発明のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは易燃性熱可塑性樹脂にドリップ防止性を付与するためのドリップ防止剤として使用することができる。

本発明はまた、前記易燃性熱可塑性樹脂100重量部と、上記ドリップ防止剤0.01～5重量部と難燃剤0.001～40重量部とからなる難燃性樹脂組成物に係る。易燃性熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなど）、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン系樹脂（ポリスチレン、AS、ABSなど）、ポリカーボネート（PC）系樹脂（PC、PC/ABSなどのPC系アロイ樹脂など）、ポリアミド系樹脂（ナイロン、全芳香族ポリアミドなど）、ポリエステル系樹脂（ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、全芳香族ポリエステルなど）、アクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリルなど）、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、そのほか各種ポリマーアロイなどが挙げられる。特に、難燃要求レベルの高い用途、例えば家電・OA機器で、ハウジングや各種機構部品に使用される、例えばPC、PC系アロイ、ポリスチレン系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンエーテルなどの樹脂を対象にすると、優れたドリップ防止効果が奏される。

本発明のドリップ防止剤の易燃性熱可塑性樹脂への配合量は、該樹脂100部（重量部、以下同様）あたりドリップ防止剤0.01～5部、好ましくは0.03～2部であり、0.01部未満では所望のドリップ防止性が得られなくなる傾向にある。5部を超えるとドリップ防止性、金型からの離型性、成型品の摩擦特性

は向上するものの、該樹脂中での該防止剤の分散不良が生じる傾向にある。

難燃剤としては、例えば窒素、リン、アンチモン、ビスマスなどの周期律表5 B族を含む化合物や、7 B族のハロゲン化合物を含む化合物などが代表的である。ハロゲン化合物としては脂肪族、脂環族、芳香族有機ハロゲン化合物、たとえば臭素系のテトラブロモビスフェノールA (TBA)、デカブロモジフェニルエーテル (DBDPE)、オクタブロモジフェニルエーテル (OBDPE)、TBA エポキシ/フェノキシオリゴマー、臭素化架橋ポリスチレン、塩素系の塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカンなどが挙げられる。リン化合物としては例えばリン酸エステル、ポリリン酸塩系などが挙げられる。また、アンチモン化合物がハロゲン化合物と組み合わせて使用することが好ましく、たとえば三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが挙げられる。このほか、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化モリブデンも使用できる。これらの難燃剤は易燃性熱可塑性樹脂の種類に応じて、少なくとも1種と配合量を任意に選ぶことができ、これらに限定されるものではない。通常、前記難燃剤の配合量は前記樹脂100部あたり0.001~40部、好ましく0.01~30部であり、該難燃剤が0.001部未満では難燃効果が不足する傾向にあり、40部を超えると経済的でないうえに、樹脂組成物の機械的性質（耐衝撃性など）が低下する傾向にある。

本発明の難燃性樹脂組成物は、易燃性熱可塑性樹脂と本発明のドリップ防止剤と難燃剤とからなる。前記組成物は各成分を公知の方法によってブレンドして製造できるが、ブレンドする順序、粉末状態でブレンドするか分散体の状態でブレンドするか、あるいはブレンド機械の種類とその組み合わせなど、製造方法は限定されない。予め難燃剤と本発明のドリップ防止剤をブレンドしたあとで、混練り機に樹脂とともに供給したり、一部または全体が水性分散体もしくはオルガノゾルである易燃性熱可塑性樹脂に、本発明のドリップ防止剤をブレンドするなど、種々のブレンド方法が可能であり、これらのみに限定されるものではない。

本発明の難燃性樹脂組成物には難燃剤とドリップ防止剤以外に、公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料、成形助剤、炭酸カルシウム、ガラス繊

維などを必要に応じて添加することができる。

本発明はまた、発塵埃性粉体100重量部当たり本発明のポリテトラフルオロエチレンファインパウダー0.005～1.0重量部を含有してなる発塵埃性を抑制した粉体組成物に係る。

発塵埃性粉体としては、各種コンクリート構造物のほか、土質改良剤として使用されるポルトランドセメント系組成物、土質改良剤として使用される生石灰、消石灰、肥料として使用されるケイ酸カルシウム、炭酸カルシウムその他フライアッシュ、スラグ、フェライト、アスファルタイト、製鋼炉集塵ダスト、シリカゲル、アルミナ、顔料、カーボンブラック、タルク、活性炭、難燃剤、酸化アンチモン、また赤泥や汚泥等のいわゆる粉粒状廃棄物等が例示される。

本発明のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの発塵埃性粉体への配合量は該粉体100部あたり該ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー0.005～1.0部、好ましくは0.01～0.5部であり、0.005部未満では所望の塵埃抑制効果が得られなくなる傾向にある。1.0部を超えると効果が飽和するので経済的にも好ましくない。

本発明のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは粉末流動性に優れるため自動定量供給機内で粉末が詰まるという問題点を解消することができ、その結果均一に分散させることが可能となり従来のポリテトラフルオロエチレンより少ない添加量で効果が発現する。

本発明のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは粉末流動性に優れ、例えば均一に電極材料と混合することができ、かつ有機電解質に対して膨潤せず、結着性能に優れているので電池用結着剤として用いることもできる。

(図面の簡単な説明)

図1は粉末粒子に剪断がかかる攪拌翼を備えたステンレス槽の概略図である。図2は図1のステンレス槽に粉末粒子を投入し攪拌した時の攪拌トルクの変化を示すグラフである。図3は見掛け密度の測定に用いた装置の概略図である。

(発明を実施するための最良の形態)

次に実施例、比較例、試験例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、用

途については粉末流動性が良いことを示すためのものであり、本発明のPTFEファインパウダーの用途は、当該用途に限定されるものではない。

実施例1

アンカー型攪拌翼と温度調節用ジャケットを備え、内容量が6lのステンレス鋼製オートクレーブに、脱イオン水 2960mlと融点62℃の固形パラフィンワックス 120g及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム 4.4gを仕込み、85℃に加温しながら窒素ガスで3回、テトラフルオロエチレン (TFE) ガスで2回系内を置換して酸素を除いた後、TFEを内圧が6.5kg/cm²Gとなるまで圧入する。尚、このとき同時にクロロトリフルオロエチレン (CTFE) を0.26g導入する。これを攪拌しつつ20mlの水に12.3mgの過硫酸アンモニウム (APS) を溶かした水溶液、及び180mgのジコハク酸パーオキシド (DSP) を溶かした20mlの水溶液をTFEで圧入し、オートクレーブ内圧を8.0kg/cm²Gにする。反応は加速的に進行するが、反応温度85℃、オートクレーブ内圧8.0kg/cm²Gを保つようにTFEガスを連続的に供給する。

開始剤を添加してから反応で消費されたTFEが1300gに達した時点で、3.5gのCTFEの液を小さな仕込タンクからTFEでガス圧によりオートクレーブ内に圧入し、そのまま、TFEを供給して反応を継続し、TFEの消費が全体で1430gになるまで反応を続けた後、TFEの供給と攪拌を停止し、直ちにオートクレーブ内のガスを常圧になるまで放出し、内容物を取り出し反応を終了させる。

最終ラテックスの一部を蒸発乾固して、固型分をポリマー濃度として計算すると32.2重量%であった。ラテックス粒子の平均粒径は0.24μmであり標準比重 (SSG) は2.177であった。またポリマー中の変性量 (CTFE含量) は0.230重量%であった。

次にアンカー型攪拌翼と邪魔板を備えた内容量が6lのステンレス鋼製凝析槽に得られたラテックス 1.15lと予め用意したω-ハイドロパーフルオロノナン酸アンモニウムの15重量%水溶液30gを仕込み、次いでラテックスの比重が1.074及びラテックスの温度が48℃になる様に、温水を入れ調節する。

調節後直ちに硝酸（60％）1.8mlを添加すると同時に攪拌速度300rpmで凝析を開始する。ポリマーが凝析し水と分離したら攪拌を停止し、分離した水を除去した後、再度純水を3l仕込み、攪拌速度300rpmで整粒する。その後水を除去し、乾燥トレーに移し、135℃で18時間静置、乾燥を行い、435gのファインパウダーを得た。得られたファインパウダーの見掛け密度は0.60g/mlであった。また、二次凝集平均粒径は470 μ mであった。

試験例1

〔粉末流動性テスト（圧縮度の測定）〕

ホソカワミクロン（株）製のパウダーテスターを用いて、ゆるみ見掛け密度（A）と固め見掛け密度（P）を測定し、下記式より圧縮度を算出した。

$$\text{圧縮度} = 100 (P - A) / P \quad (\%)$$

圧縮度は粉末流動性に最も深い因子で、圧縮度が大きいほど、粉末流動性が悪くなり、充填容器やホッパー中に長く静止させると排出が困難になる。

【表1】

使用PTFE粉末	ゆるみ見掛け密度 (g/ml)	固め見掛け密度 (g/ml)	圧縮度 (%)
実施例1	0.602	0.660	8.78
実施例2	0.593	0.652	9.05
実施例3	0.574	0.635	9.61
実施例4	0.594	0.652	8.90
比較例1	0.452	0.533	15.20
比較例2	0.448	0.541	17.19

試験例2

（熱可塑性樹脂粉末混合テスト）

ポリカーボネート粉末1.2kgに実施例1で得られたファインパウダーを5重量％混合し、ポリエチレン袋で充分シェイキングした後、図1の様な粉末粒子に剪断がかかる攪拌翼を備えたステンレス槽に投入し攪拌速度60rpmで60分間

攪拌した。この時の攪拌トルクの変化を図2に示す。次に攪拌終了後の攪拌翼への粉末固まりの付着状態及び攪拌後の粉末全部の10メッシュのふるいオン量を表2に示す。

試験例3

(ドリップ防止性能テストI)

易燃性熱可塑性樹脂として、ポリカーボネート樹脂〔帝人化成(株)製、商品名パンライトL-1225W〕100部(重量部、以下同様)、難燃剤としてテトラブロモビスフェノールA低分子量体〔帝人化成(株)製、商品名ファイヤーガードFG7000〕5.0部ならびに実施例1で得られたファインパウダー0.5部をタンブラー中において、室温で10分間予備混合し、40φ二軸混練り押出機において、コンパウンドペレット化した。混練り押出しの条件として、押出し温度290℃、スクリュウ回転数130回転/分、供給量8kg/時を採用した。

次に射出成形機〔住友重機械(株)、商品名SG50〕を用いてUL94燃焼試験片(長さ5インチ、幅1/2インチ、厚み1/16インチ)を作製し、成形品の外観とUL94燃焼試験を行った。結果を表3に示す。

(ドリップ防止性能テストII)

易燃性熱可塑性樹脂として、ABS樹脂〔日本合成ゴム(株)製、商品名ABS15〕100部、難燃剤として臭素化エポキシ樹脂〔東都化成(株)製、商品名YDB-408〕22.5部と三酸化アンチモン〔日本精鉱(株)製、商品名ATOX-S〕7.0部ならびに実施例1で得られたファインパウダー0.39部をタンブラー中において、室温で10分間予備混合し、40φ二軸混練り押出機において、コンパウンドペレット化した。混練り押出しの条件として、押出し温度210℃、スクリュウ回転数130回転/分、供給量8kg/時を採用した。

同様に射出成形機でUL94燃焼試験片を作製し、成形品の外観とUL94燃焼試験を行った。結果を表3に示す。

実施例2

実施例1において、凝析時に添加する界面活性剤をω-ハイドロパーフルオロノナン酸アンモニウムに代えてパーフルオロオクタン酸アンモニウムにする以外

は同様にしてファインパウダーを得た。得られたファインパウダーの見掛け密度は0.59g/mlであった。また、二次凝集平均粒径は475 μ mであった。

実施例3

実施例1において、凝析時に添加する ω -ハイドロパーフルオロノナン酸アンモニウム15重量%水溶液を15gにする以外は同様にしてファインパウダーを得た。得られたファインパウダーの見掛け密度は0.57g/mlであった。また、二次凝集平均粒径は490 μ mであった。

実施例4

実施例1と同様の装置において脱イオン水 2960ml、融点56℃の固形パラフィンワックス 100g及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム 3.0gを仕込み、70℃に加温しながら窒素ガスで3回、TFEガスで2回系内を置換して酸素を除いた後、TFEを内圧が7.0kg/cm²Gとなるまで圧入する。次にパーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) 0.3g、続いて20mlの水に11.25mgの過硫酸アンモニウム (APS) を溶かした水溶液、及び360mgのジコハク酸パーオキシサイド (DSP) を溶かした20mlの水溶液をTFEで圧入し、オートクレーブ内圧を8.0kg/cm²Gにする。反応は加速的に進行するが、反応温度は70℃、攪拌速度は280rpmに一定に保つようにする。TFEはオートクレーブの内圧を常に8.0kg/cm²Gに保つように連続的に供給する。

開始剤を添加してから反応で消費されたTFEが1300gに達した時点で、TFEの供給と攪拌を停止する。直ちに内圧2kg/cm²Gになるまでオートクレーブ内のガスを放出し、次いで予め用意した1.5モル%のCTFEを含むCTFEとTFEの混合モノマーのラインに切り換えこの場合ガスを前と同様に連続的にオートクレーブに供給する。すなわち、混合モノマーで内圧を8.0kg/cm²G、攪拌を280rpmに維持して引き続き反応を行う。

混合モノマーの消費が130gになった時点で混合モノマーの供給と攪拌を停止し、直ちにオートクレーブ内のガスを常圧になるまで放出し、内容物を取り出し反応を終了させる。

最終ラテックスの一部を蒸発乾固して、固型分をポリマー濃度として計算する

と32.2重量%であった。この値から全体のポリマー得量を計算すると、多少の誤差を含むがモノマー消費量とはほぼ一致する。

ラテックス粒子の平均粒径は $0.20\mu\text{m}$ であった。ポリマー中のPPVE含量とCTFE含量を測定するとそれぞれ0.02重量%及び0.090重量%であった。また、ポリマーのSSGは2.176であった。

なお、ポリマー中クロロトリフルオロエチレン含量は、赤外吸収スペクトルバンドの 957cm^{-1} の吸光度に対する 2360cm^{-1} の吸光度の比に0.58を乗じた値をポリマー中の重量%と定めたものであり、ポリマー中のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の含量は、赤外吸収スペクトルバンドの 995cm^{-1} の吸光度と 2360cm^{-1} の吸光度との比に0.95を乗じて得られる値をポリマー中の重量%と定めたものである。

以下、実施例1と同様にして、得られたファインパウダーの見掛け密度は 0.59g/ml であった。また、二次凝集平均粒径は $480\mu\text{m}$ であった。

比較例1

実施例1において得られたラテックスを実施例1と同様の凝析槽に1.15l仕込み、次いでラテックスの比重が1.080及びラテックスの温度が 35°C になる様に温水を入れ調節する。調節後直ちに攪拌速度 300rpm で凝析を行い、実施例1と同様にしてファインパウダーを得た。得られたファインパウダーの見掛け密度は 0.45g/ml であった。また、二次凝集平均粒径は $500\mu\text{m}$ であった。

比較例2

実施例1と同様の装置において脱イオン水 2960ml 、パラフィンワックス 86g 及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム 4.4g を仕込み、 85°C に加温しながら窒素ガスで3回、TFEガスで2回系内を置換して酸素を除いた後、TFEを $6.5\text{kg/cm}^2\text{G}$ となるまで圧入する。続いて 20ml の水に 18.8mg の過硫酸アンモニウム（APS）を溶かした水溶液、及び 300mg のジコハク酸パーオキシド（DSP）を溶かした 20ml の水溶液をTFEで圧入し、オートクレーブ内圧を $8.0\text{kg/cm}^2\text{G}$ にする。

開始剤を添加してから反応で消費されたTFEが 1430g に達した時点で、

T F E の供給と攪拌を停止する。直ちオートクレーブ内のガスを常圧まで放出し内容物を取り出す。得られたラテックスを凝析温度のみを 19°C にする以外は比較例 1 と同様にしてファインパウダーを得た。ラテックス粒子の平均粒径は $0.30\mu\text{m}$ であり、ポリマーの比重は 2.173 であった。得られたファインパウダーの見掛け密度は 0.45g/ml であった。また、二次凝集平均粒径は $500\mu\text{m}$ であった。

実施例 2～4 及び比較例 1～2 で得たファインパウダーを試験例 1～3 と同様にして、粉末流動性テスト、熱可塑性樹脂粉末混合テスト、ドリップ防止性能テストを行った。結果を表 2 及び表 3 に示す。

【表 2】

使用 P T F E 粉末	(1) 攪拌翼への付着性	10 メッシュふるいオン量
実施例 1	○	23g
実施例 2	○	26g
実施例 3	○	32g
実施例 4	○	18g
比較例 1	△	83g
比較例 2	×	180g

(1) ×：攪拌翼にポリカーボネート粉末と一部フィブリル化した P T F E 粉末が著しく付着している。

△：攪拌翼にポリカーボネート粉末と一部フィブリル化した P T F E 粉末が少し付着している。

○：攪拌翼にポリカーボネート粉末と一部フィブリル化した P T F E 粉末が殆ど付着していない。

【表 3】

使用 P T F E 粉末	(2) 成形品外観	ポリカーボネート樹脂		
		UL94判定	n = 10 ドリップ数	n = 5 燃焼時間
実施例 1	○	V-O	0 / 10	7
実施例 2	○	V-O	0 / 10	9
実施例 3	○	V-O	0 / 10	28
実施例 4	○	V-O	0 / 10	31
比較例 1	△	V-O	0 / 10	45
比較例 2	×	V-O	0 / 10	30

使用 P T F E 粉末	A B S 樹脂		
	UL94判定	n = 10 ドリップ数	n = 5 燃焼時間
実施例 1	V-O	0 / 10	3
実施例 2	V-O	0 / 10	3
実施例 3	V-O	0 / 10	4
実施例 4	V-O	0 / 10	4
比較例 1	V-O	0 / 10	5
比較例 2	V-O	0 / 10	4

(2) × : 成形品内部の P T F E 粒子が粗大に分散 (数十~数百 μm) しており、成形品ゲートから P T F E の分離によるシルバーラインが著しく発生している。

△ : ややシルバーラインが発生している。

○ : 成形品内部の P T F E 粒子が微分散 (数 μm ~数十 μm) しており、ゲートからのシルバーラインが発生していない。

見掛け密度測定法

図3のようにホッパーとシリンダーを設置し予め10メッシュのふるいでふるったファインパウダーを35mlのシリンダーへ山盛りになるまで入れ、ガラス棒で上部面に合わせて素早くすり切る。次に35mlシリンダーの試料をホッパーに入れ、仕切り板を除いて、30mlシリンダーに試料を移す。上部面をガラス棒ですり切って秤量する。

見掛け密度 (g/ml) = [(試料の重量+シリンダー風袋重量) - シリンダー風袋重量] / 30ml

二次凝集平均粒径

20, 32, 48, 60, 80メッシュ及びふたと受け皿を備えたふるいに、試料を50g精秤し、20メッシュのふるいの上に入れ10分間ロータップでふるう。ふるった後、各メッシュオンと80メッシュパスの重量を秤量し、各々の重量%を算出し、50重量%の粒径を平均粒径とする。ポリマー濃度と一次粒子の平均粒径及び標準比重 (SSG) は、特公平4-3765号記載の方法により測定した。

実施例5

500L容量のヘンシエルミキサーに市販の生石灰100kgを入れ、これに本発明の実施例1のPTFE (見掛け密度0.60g/ml、比重2.177) を自動定量供給機を用い30g (0.03wt%) 添加し混合攪拌した。この工程を10回行い、終了後定量供給機の中を見た所、PTFE粉末の詰まりはなかった。また混合した生石灰粉末は十分塵埃性が抑制できていた。

これに対して従来のポリテトラフルオロエチレン (比較例2のPTFE、見掛け密度0.45g/ml、比重2.173) で同様の工程を10回行い終了後の定量供給機の中を見たところPTFEの粉末が詰まっていた。また、生石灰の塵埃を抑制するのに0.1wt%必要であった。

(産業上の利用可能性)

本発明によれば粉末流動性、取扱い性 (ハンドリング性) と分散性に優れたPTFEファインパウダー、これを用いたドリップ防止剤、更にこれを含有する難燃性樹脂組成物、並びに該ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを含有する発塵埃性抑制組成物を得ることができる。

請求の範囲

1. 平均粒径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の微粒子（一次粒子）からなる見掛け密度が $0.52 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ 、標準比重（SSG）が $2.14 \sim 2.23$ 、二次平均粒径が $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粉末流動性に優れたポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。
2. ポリテトラフルオロエチレンが変性ポリテトラフルオロエチレンである請求の範囲第1項のポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。
3. 見掛け密度が $0.56 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ である請求の範囲第1又は2項のポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。
4. テトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるポリテトラフルオロエチレンラテックスに界面活性剤を添加して凝析することを特徴とする請求の範囲第1項のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの製造方法。
5. テトラフルオロエチレンと他のフッ素系モノマーを乳化重合して得られる変性ポリテトラフルオロエチレンラテックスに界面活性剤を添加して凝析することを特徴とする請求の範囲第2項の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの製造方法。
6. 界面活性剤がフッ素系アニオン界面活性剤、フッ素系ノニオン界面活性剤、フッ素系カチオン界面活性剤、フッ素系ベタイン界面活性剤、炭化水素系ノニオン界面活性剤、炭化水素系アニオン界面活性剤である請求の範囲第4～5項の製造方法。
7. 界面活性剤の添加量が、ラテックス中のポリマーに対して $0.01 \sim 10.0$ 重量%である請求の範囲第4～5項の製造方法。
8. 乳化重合で得られるポリテトラフルオロエチレンラテックスを凝析する際に、ラテックス中に界面活性剤を添加して凝析する方法により得られる請求の範囲第1～3項の何れかのポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。
9. 請求の範囲第1～3項の何れかのポリテトラフルオロエチレンファインパウダーからなる、易燃性熱可塑性樹脂にドリップ防止性を付与するための

ドリップ防止剤。

10. 易燃性熱可塑性樹脂100重量部と、請求の範囲第9項のドリップ防止剤0.01～5重量部と難燃剤0.001～40重量部とからなる難燃性樹脂組成物。

11. 発塵埃性粉体100重量部当たり請求の範囲第1～3項の何れかのポリテトラフルオロエチレンファインパウダー0.005～1.0重量部を含有してなる発塵埃性を抑制した粉体組成物。

1 / 3

図 1

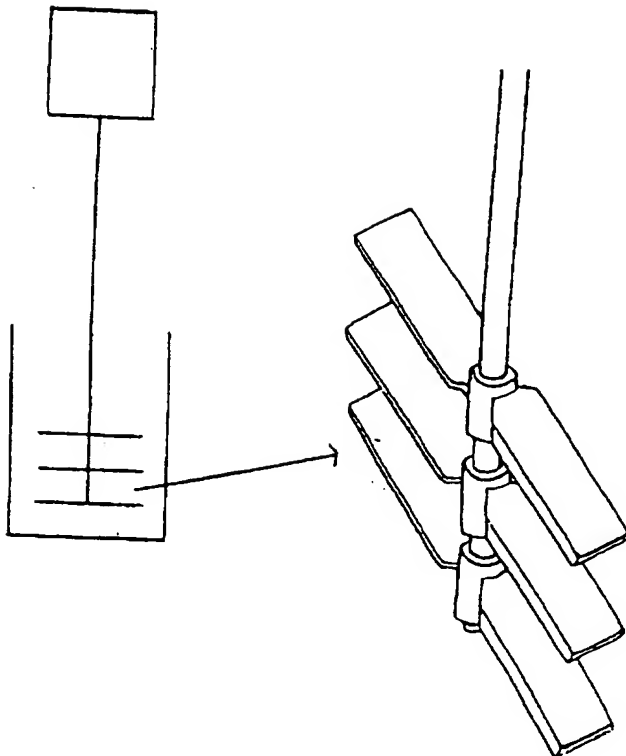
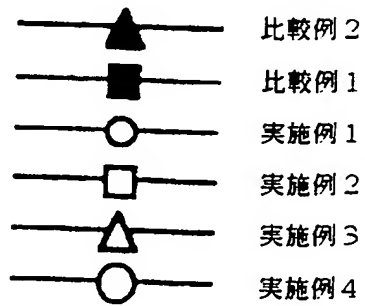
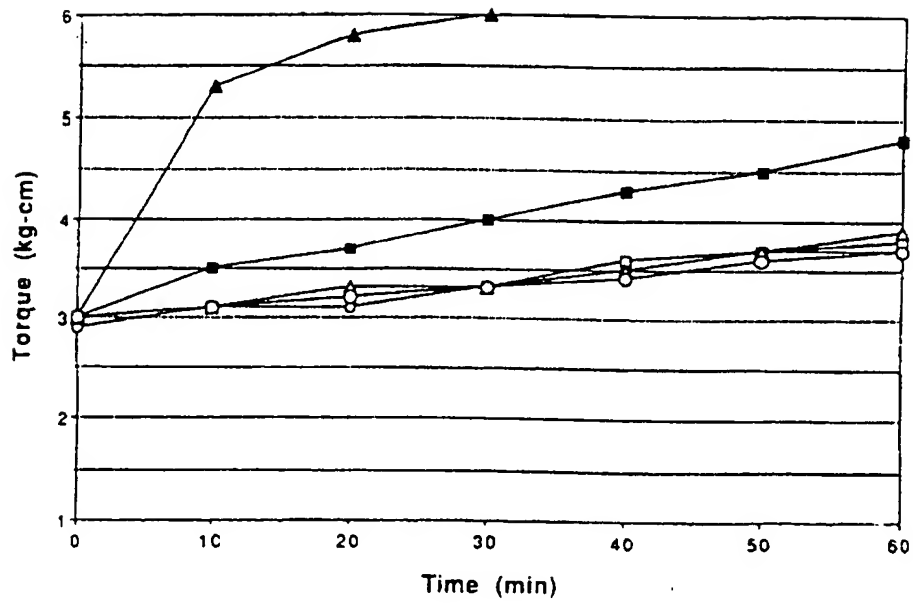
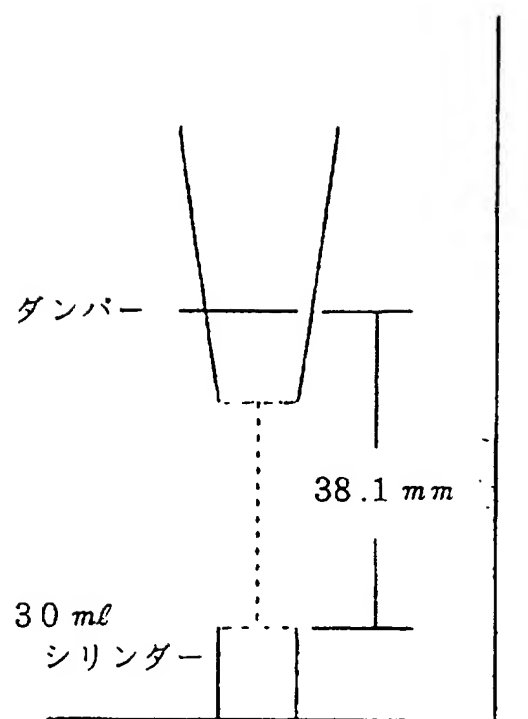


図 2



3 / 3

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F14/26, C08F6/14, C08L101/00, C09K3/22, C09K21/14 //
(C08L101/00, C08L27:18)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F14/00-14/28, 114/00-114/28, 214/00-214/28,
C08F6/00-6/28, C08L27/00-27/24, 101/00-101/14,
C09K3/00, 3/22, 21/00, 21/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-287151, A (Asahi Glass Co., Ltd.), November 2, 1993 (02. 11. 93), Claim (Family: none)	1 - 11
A	JP, 61-16907, A (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), January 24, 1986 (24. 01. 86), Claim & US, 4640955, A	1 - 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 23, 1997 (23. 01. 97)

Date of mailing of the international search report

February 4, 1997 (04. 02. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F14/26, C08F6/14, C08L101/00, C09K3/22,
C09K21/14 //(C08L101/00, C08L27:18)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

C08F14/00-14/28, 114/00-114/28, 214/00-214/28,
Int. Cl¹ C08F6/00-6/28, C08L27/00-27/24, 101/00-101/14,
C09K3/00, 3/22, 21/00, 21/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-287151, A (旭硝子株式会社) 2. 11月. 1993 (02. 11. 93), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-11
A	JP, 61-16907, A (イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カン パニー) 24. 1月. 1986 (24. 01. 86), 特許請求の範囲 & US, 4640955, A	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23. 01. 97

国際調査報告の発送日

04.02.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3457